

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-041249

(43)Date of publication of application : 19.02.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 03-192825

(71)Applicant : TOYO TAKASAGO KANDENCHI KK
MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 01.08.1991

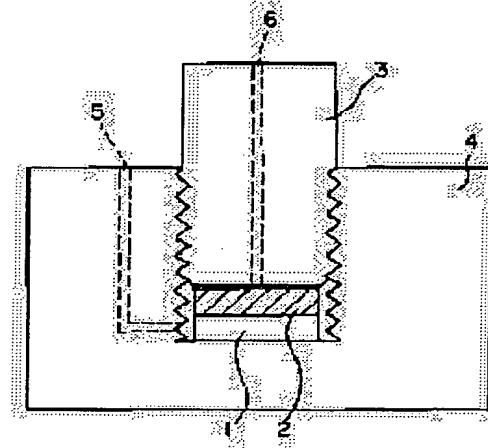
(72)Inventor : HIRAI MINORU
SHIODA HISASHI
URUSHIBATA HIROAKI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF POURING LITHIUM ION INTO NEGATIVE ELECTRODE STRUCTURE FOR USE IN LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve charge and discharge capacity density by combining a negative electrode structure, into which lithium ions are poured, with a positive electrode made in a specific design of capacity.

CONSTITUTION: A presser foot 3 is screwed in a container 4 of tetrafluoroethylene polymer to give a contact pressure to a negative electrode structure 1 and a lithium metal 2, and after that, an electrolyte is poured from an electrolyte pouring port 5. After leaving it for 6 hours, the structure 1 is picked out in a dry box at less than -20° C. A porous polypropylene is used as a separator, it is opposed to a positive electrode having a lithium-processed manganese dioxide as the positive electrode active substance, and they are soaked in a mixture solvent electrolyte mixing propylene carbonate and dimethyl eter. By such a way, a necessary amount of lithium ions can be poured to the negative electrode structure prior to the assembling of a lithium secondary battery, and the capacity density can be improved.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-41249

(43) 公開日 平成5年(1993)2月19日

(51) Int.Cl. ⁵ H 01 M 10/40 4/02 4/58	識別記号 Z 8939-4K D 8939-4K 8520-4K	庁内整理番号 F I	技術表示箇所
---	---	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

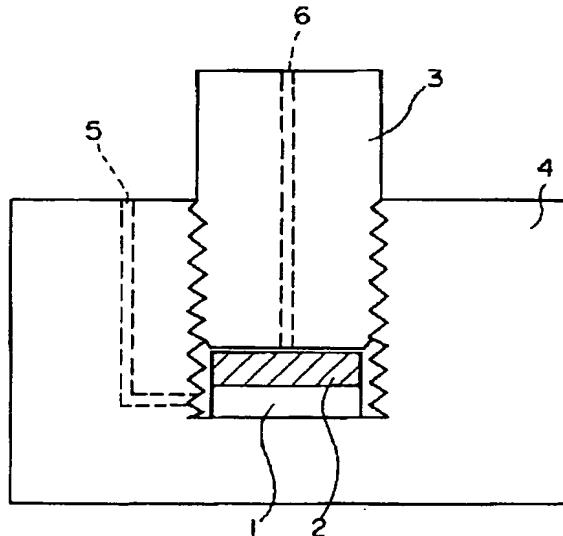
(21) 出願番号 特願平3-192825	(71) 出願人 591040122 東洋高砂乾電池株式会社 東京都台東区東上野4丁目10番3号
(22) 出願日 平成3年(1991)8月1日	(71) 出願人 000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
	(72) 発明者 平井 実 千葉県松戸市稔台333番地 東洋高砂乾電池株式会社内
	(72) 発明者 塩田 久 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内
	(74) 代理人 弁理士 大岩 増雄 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びそれに使用する負極構造体へのリチウムイオンの注入方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、より大きい充放電容量密度をもつリチウム二次電池及びそれに用いる負極構造体へのリチウムイオンの注入方法を提供することにある。

【構成】 本発明に係るリチウム二次電池は負極が、リチウムイオンを可逆的に吸収し、放出する機能をもつ負極構造体からなるリチウム電池において、負極構造体が炭素材料を含みかつリチウムイオンを電池組立前に注入したのであることを特徴とし、該負極構造体へのリチウムイオンの注入方法は、炭素材料を含む負極構造体とリチウム金属またはリチウム合金を直接接触させてながら、リチウムイオンを含有する電解液中に浸漬させると、または該負極構造体とリチウム金属またはリチウム合金を多孔質の絶縁物を介して接触させたまま、リチウムイオンを含有する電解液中に浸漬させ、通電することにより行うことができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極が、リチウムイオンを可逆的に吸収し、放出する機能をもつ負極構造体からなるリチウム電池において、負極構造体が炭素材料を含みかつリチウムイオンを電池組立前に注入したのであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 炭素材料を含む負極構造体とリチウム金属またはリチウム合金を直接接触させてながら、リチウムイオンを含有する電解液中に浸漬させることを特徴とするリチウム二次電池用負極構造体へのリチウムイオンの注入方法。

【請求項3】 炭素材料を含む負極構造体とリチウム金属またはリチウム合金を多孔質の絶縁物を介して接触させたまま、リチウムイオンを含有する電解液中に浸漬させ、負極構造体を+極とし、接触させたりチウム金属またはリチウム合金を一極として、1平方cm当たり4mA以下、0.1mA以上で通電し、+極と一極の間の電圧が100mV以下0V以上で通電を停止することを特徴とするリチウム二次電池用負極構造体へのリチウムイオンの注入方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電池、特に、リチウムイオンを用いるリチウム二次電池及びそれに用いる負極構造体へのリチウムイオンの注入方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオンを用いる二次電池の負極として従来用いられている材料は、リチウム金属またはリチウム合金であったが、充放電サイクルに対する安定性が悪く、放電した電気量を充電によっては完全に回復することができなかった。このため数100回を超える充放電を行うためには、余分の負極材料を電池に仕込まれなければならなかった。

【0003】 また、リチウムイオンを可逆的に吸収し、放出する機能をもつ負極構造体を用いた二次電池は、例えば特開平2-66856号公報記載の従来の例のように、正極に十分なリチウムを含んだ電極を用いており、使用にあたってはまず充電したのち、充電電気量未満の放電を行うようになっている。従って、電池に仕込むべき正極量は設計容量値相当量以上にならざるを得なかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように従来の負極では、設計容量通りの充放電量を満たすためには、負極容量または正極容量を過剰な量にしなければならず、その結果として、容積当たり、あるいは重量当たりの充放電容量(充放電容量密度)として期待した値を下回らざるを得なかった。

【0005】 本発明は、係る問題を解決し、より大きい充放電容量密度をもつリチウム二次電池及びそれに用い

2

る負極構造体へのリチウムイオンの注入方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るリチウム二次電池は、負極が、リチウムイオンを可逆的に吸収し、放出する機能をもつ負極構造体からなるリチウム電池において、負極構造体が炭素材料を含みかつリチウムイオンを電池組立前に注入したのであることを特徴とする。

10 【0007】 更に、本発明に係るリチウム二次電池用負極構造体へのリチウムイオンの注入方法は、炭素材料を含む負極構造体とリチウム金属またはリチウム合金を直接接触させてながら、リチウムイオンを含有する電解液中に浸漬させることを特徴とする。

【0008】 更に、本発明に係るリチウム二次電池用負極構造体へのリチウムイオンの注入方法の第2の態様においては、炭素材料を含む負極構造体とリチウム金属またはリチウム合金を多孔質の絶縁物を介して接触させたまま、リチウムイオンを含有する電解液中に浸漬させ、負極構造体を+極とし、接触させたりチウム金属またはリチウム合金を一極として、1平方cm当たり4mA以下、0.1mA以上で通電し、+極と一極の間の電圧が100mV以下0V以上で通電を停止することを特徴とする。

20 【0009】

【作用】 本発明に係るリチウム二次電池においては、負極構造体に必要かつ十分な量のリチウムイオンをあらかじめ注入したものを設計容量通りの正極と組合せて電池を組み立てることで、充放電容量密度が高い電池となる。

30 【0010】 本発明のリチウム二次電池に使用する負極構造体には、焼成温度が1000°C~2800°C、好ましくは1200°C~2200°Cである炭素材料を用い、この炭素材料はシート状としたもの、または他の支持体に炭素材料を接着した形態のものを使用することができる。これらの形状の炭素材料にあらかじめリチウムイオンを注入したものを負極構造体として使用する。

40 【0011】 この炭素材料を含んでなる負極構造体とリチウム金属またはリチウム合金を接触させて、リチウムイオンを含有する電解液中に浸漬させる方法でリチウムイオンを組立前に負極構造体に注入することができる。

【0012】 更に、負極構造体とリチウム金属またはリチウム合金を多孔質の絶縁物を介して接触させたまま、リチウムイオンを含有する電解液中に浸漬させ、負極構造体を+極とし、接触させたりチウム金属またはリチウム合金を一極として、1平方cm当たり4mA以下、0.1mA以上で通電し、+極と一極の間の電圧が100mV以下0V以上で通電を停止することによっても本発明のリチウム二次電池に用いる負極構造体を得ること

【0013】上記のように炭素材料を含む負極構造体とリチウム金属またはリチウム合金とを接触させたものは、リチウム金属が安定に存在できる環境例えば露点がマイナス20℃以下の空気中では、なんら変化を起こさないが、これをリチウムイオンを含む電解液例えばプロピレンカーボネート(以下、PCと略記する)とジメチルエーテル(以下、DMEと略記する)の混合溶媒に過塩素酸リチウム塩や六フッ化リン酸リチウム塩を溶かしたものに浸漬すると、電気化学的な作用により、リチウム金属が溶けてリチウムイオンとなり、負極構造体中に注入される。注入量を加減するには、負極構造体とリチウム金属をはりあわせて電解液に浸漬する時間を変化させる。なお、電解液の濃度は特に限定されるものではないが、使用する溶媒への各種リチウム塩の溶解度の上限に近いものを使用することがこのましい。

【0014】このようにして所定の容量に必要かつ十分なりチウムイオンを注入した負極構造体を、セバレータを介して設計容量を満たす量の正極活物質を含む正極と対向させてリチウム二次電池とすると余分な量の正極及び負極をもたないため、電池容積あるいは電池重量当たりの充放電容量が増え、充放電容量密度が向上する。

【0015】

【実施例】実施例1

図1は、本発明における負極構造体にリチウムイオンを注入する方法の1例を示したものである。(1)は負極構造体で、焼成温度が1200℃である炭素材料のシートを打ち抜いたもので、炭素材料を単位面積当たり3.5mg含むように造られている。(2)はリチウム金属である。(3)は押さえであり、(4)は負極構造体、リチウム金属及び電解液と反応しない物質例えばテトラフルオロエチレンポリマー(以下、PTFEと略記する)でできた容器で、押さえ(3)を容器(4)にネジ込むことで適当な接触圧を負極構造体(1)とリチウム金属(2)に与える。負極構造体(1)はあらかじめ直径14mmの円形に成形しておく。リチウム金属(2)も負極構造体(1)と同じか、より大きいサイズに成形しておく。負極構造体(1)とリチウム金属(2)に適当な接触圧を与えた後、容器(4)に設けられた電解液注入口(5)から電解液を注ぎ込む。(6)は息抜き口である。

【0016】6時間放置したあと、露点がマイナス20℃以下の雰囲気にしたドライボックス中でリチウムイオンを注入した負極構造体を取り出す。このとき負極構造体は注入前の黒色から金色に変色している。

【0017】リチウムイオン注入を終えた負極構造体を多孔質ポリプロピレンをセバレータとして、リチウム処理した二酸化マンガンを正極活物質とする正極と対向させて六フッ化リン酸リチウム濃度が1モル/リットルであるPCとDMEの混合溶媒電解液中に浸漬させたものを常法に従いコイン電池とした。正極は放電容量が3mA・hとなるように、活物質を20mg含むものである。

【0018】図2は、本実施例により製作した設計容量3mA・hのコイン電池の終始電圧を2Vとして、充放電電流密度を2mA/cm²としたときの充放電特性である。設計容量通りの電気量を充放電している。このときの電池の活物質部分の容積エネルギー密度は約270Wh/lとなる。

【0019】実施例2

図3は、長尺の負極構造体電極に連続的にリチウムを注入する装置の主要な部分を図示したものである。(7)は多孔質ポリプロピレン製のセバレータであり、(8)は一極ローラー集電軸、(9)はSUS製の+極ローラー、(10)はリチウムイオンを含む電解液、(11)はPTFE製の電解液浴である。一極ローラー(8)と+極ローラー(9)の間の電流電圧は、電源(12)と可変抵抗(13)で規制される。一極ローラー集電軸(8)はSUS製の集電をかねる軸体の外周にリチウム金属が張り付けられ、その外側にセバレータ(7)が張り付いていた。ローラーの幅は負極構造体の幅と同等である。

【0020】負極構造体(1)はガイドローラー(14)を経由して電解液に浸漬され、電解液を吸収する。2つの一極ローラーの間を通るとき、一極ローラー集電軸(8)、+極ローラー(9)間を流れる電流によって、電解液中のリチウムイオンが負極構造体に注入される。

【0021】負極構造体に注入するリチウムイオンの量は、通電電圧及び電流の大きさと、負極構造体の幅及びローラー送りの速度で決定される。幅5cmのローラーを使い、送り速度を毎時2cmとしたとき、最適な電流は20mAである。

【0022】図4は本実施例により作成した容量700mA・h分の負極構造体と同容量のリチウム処理した二酸化マンガンを正極活物質とする多孔質ポリプロピレンをはさんで対向させて、六フッ化リン酸リチウム濃度が1モル/リットルであるPCとDMEの混合溶媒電解液を使用して作成したAAサイズの円筒状の電池の充放電特性である。設計通りの容量を繰り返し充放電できている。図中、点線は実施例と同じく容量700mA・h分の正極及び負極構造体を用いて、従来の方法で組み立てた電池の充放電特性である。設計容量のおよそ半分程度の容量しか採れないことがわかる。

【0023】

【発明の効果】本発明に係るリチウム二次電池は、負極構造体を上述のような構造としたので、リチウム二次電池の組立前に負極構造体に必要な量のリチウムイオンを注入することができ、容量密度が高い電池を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1に用いた装置を示す断面図である。

【図2】実施例1の効果を示す電池特性図である。

【図3】実施例2に用いた装置の主要部分を示す断面図である。

5

6

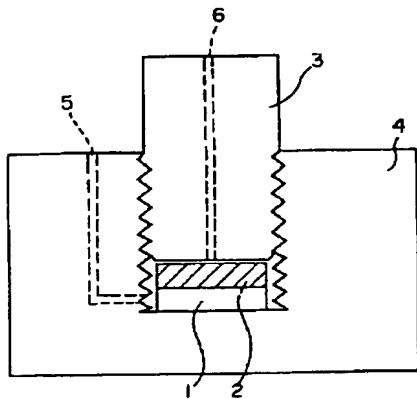
【図4】実施例2の効果を示す電池特性図である。

【符号の説明】

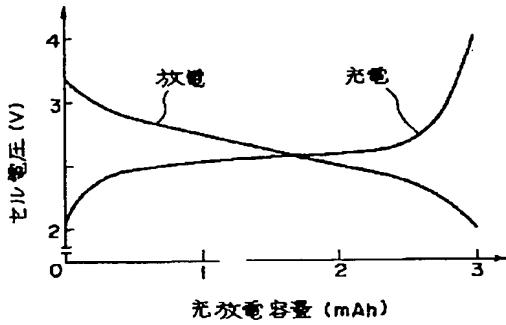
- 1 負極構造体
- 2 リチウム金属
- 3 押さえ
- 4 容器
- 5 電解液注入口
- 6 息抜き口

- 7 セバレータ
- 8 -極ローラー集電軸
- 9 +極ローラー
- 10 電解液
- 11 電解液浴
- 12 電源
- 13 可変抵抗
- 14 ガイドローラー

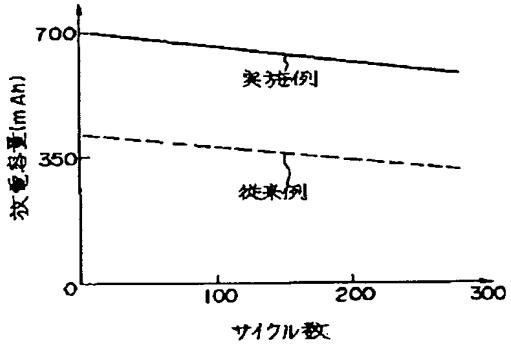
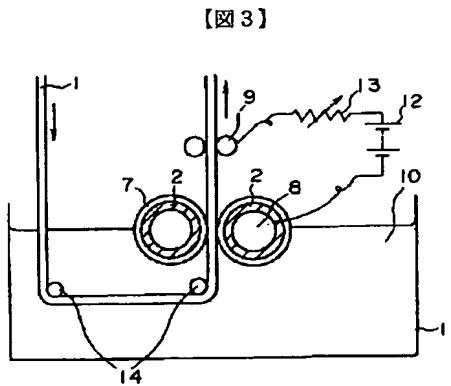
【図1】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 漆畠 広明

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機

株式会社中央研究所内